

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-243186

(43) Date of publication of application : 03.12.1985

(51)Int.Cl.

C09K 3/00

C09K 5/00

(21)Application number : 59-098690

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 18.05.1984

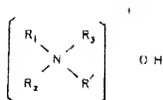
(72)Inventor : KAMEI TERUO  
FUJII TSUNEYOSHI  
SAOTOME MINORU

## (54) ANTI-FREEZE

(57) Abstract:

**PURPOSE:** An anti-freeze for car engines, providing rust prevention and corrosion resistance, obtained by blending an anti-freeze consisting of a glycol, water and a corrosion inhibitor with a specific quaternary ammonium base (salt).

**CONSTITUTION:** An anti-freeze consisting of a glycol, water and a corrosion inhibitor is blended with a quaternary ammonium base (salt) shown by the formula (R1, R2, and R3 are 1W4C alkyl; R' is 1W4C alkyl, or  $\beta$ -hydroxyethyl), to give the aimed anti-freeze. Choline, tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, tetra-n-propylammonium hydroxide, tetra-n-butylammonium hydroxide, etc. may be cited as the base.



③ 公開特許公報(A) 昭60-243186

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 09 K 3/00  
5/00

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

6683-4H  
6755-4H

⑥ 公開 昭和60年(1985)12月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑧ 発明の名称 不凍液

⑨ 特 願 昭59-98690

⑩ 出 願 昭59(1984)5月18日

⑪ 発 明 者 亀 井 輝 雄 横浜市南区永田北2丁目6番1

⑫ 発 明 者 藤 井 恒 良 横須賀市湘南鷹取4丁目4番15

⑬ 発 明 者 五 月 女 稔 海老名市柏ヶ谷600番10

⑭ 出 願 人 日本触媒化学工業株式 大阪市東区高麗橋5丁目1番地  
会社

⑮ 代 理 人 山 口 剛 男

明 細 書

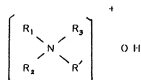
1. 発 明 の 名 称

不 凍 液

2. 特 許 請 求 の 範 囲

① グリコール類、水および腐食抑制剤とからなる不凍液において、

一 般 式



(ただし、式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は炭素数1~4のアルキル基、R'は炭素数1~4のアルキル基またはβ-ヒドロキシエチル基を表す。)

で示される第4級アンモニウム塩基またはその塩類を含有することを特徴とする不凍液。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は液冷式内燃機関の冷却水の凍結防止に使用するグリコール類、水および腐食抑制剤と

らなる不凍液に関する。さらに詳しくは自動車エンジンの冷却液として、凍結防止の他に、防錆、防食等の自動車エンジンの冷却系統の機能維持に効果を発揮する不凍液に関するものである。

従来、液冷式内燃機関、たとえば自動車エンジンの冷却液は寒期の凍結を防止するためアルコール類またはグリコール類を主剤とし、これに各種の腐食抑制剤を添加して不凍性および防食性を兼ねた不凍液が使用されている。

一般に使用されるアルコール類としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が、グリコール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン等が単独あるいは混合して用いられている。これらの中で特にエチレングリコールを主剤とする不凍液が自動車エンジンの冷却系統の冷却液として使用される。

エチレングリコール水溶液の場合、30容積%で-15℃、50容積%で-37℃、50容積%で-50℃までの凍結防止効果が得られる。

アルコール類またはグリコール類は空気に接触することにより酸化され、酸性のアルコール類またはグリコール類の酸化物が生成する。50〜100℃の高温度の条件ではアルコール類またはグリコール類の酸化物の生成は、なおいっそう促進される。この酸性のアルコール類またはグリコール類は内燃機関の冷却系統、特に自動車エンジン構成する各種金属の腐食を著しく促進する。内燃機関の冷却系統を構成する各種金属の腐食は腐食生成物析出等による熱伝導率の低下あるいはラジエーター管部の閉塞等が起りエンジンのオーバーヒートを起こす原因となる。

アルコール類またはグリコール類を主成分とする不凍液はアルコール類またはグリコール類そのものに防食効果がないため腐食抑制剤が添加される。

防食剤としては、ホウ砂、亜硝酸ソーダ、リン酸、リン酸塩、硅酸塩、安息香酸ナトリウム、メルカプトベンゾチアゾールのナトリウム塩、ペンソトリアゾール、トリメトリアゾール、トリエタ

ノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、シイソプロパノールアミン、モノイソプロパノールアミン、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヒドラジン、ピリジン、モルホリン等から選ばれ、少なくとも一種添加したものが使用される。これらの中で代表的なものは、ホウ砂、トリエタノールアミンのリン酸塩、アルカリ金属のリン酸塩、安息香酸ソーダ、亜硝酸ソーダおよびクイ酸ソーダを挙げることができる。ホウ砂は純鉄製エンジンの防食剤として有効とされ多用されてきたが、近年省資源、省エネルギーのために自動車部品の軽量化に伴いアルミニウム部品が採用されるに及びアルミニウム材質に対する防食性に欠点を有することが問題となってきた。

ホウ砂が添加されたエチレングリコール水溶液は、自動車エンジンの冷却系統に使用されるに適合、エンジンのシリンダーヘッドやシリンダーブロックの材質であるアルミ合金を腐食し、その腐食生成物がラジエーターを閉塞することが知られてい

る。

またアルカリ金属のリン酸塩もアルミニウム材および鉄系の防食剤として有効とされているが多量に使用された場合には、ある種の苛酷な条件でpHが上昇しアルミニウム合金に対する腐食性が問題となり、pH抑制剤の添加が必要となる。

一方、トリエタノールアミンのリン酸塩は鉄系及びアルミニウム材に対して防食性が弱く、ホウ砂に代る防食剤として使用されている。安息香酸ソーダは単独ではこれら防食剤に代るだけの効果は期待できない。

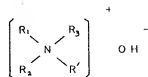
これに対してクイ酸ソーダも腐食抑制剤として有効であるが、長時間の貯蔵中にクイ酸ソーダがゲル化分離しやすいという問題がある。

即ち、本発明の目的とするところは、アミン類と同等あるいはそれ以上の防食効果を有する腐食抑制剤を新たに見出した。エンジンの冷却系統を構成するアルミニウム、鉄族、銅、貴銅、はんだおよび銅等の金属すべてに優れた防食性を発揮する不凍液を提供することにある。

本発明者等は鋭意検討の結果、第4級アンモニウム塩基またはその塩類がアルミニウムおよび鉄系材質に対し優れた防食効果を発揮することを見出し本発明を完成するに至った。

本発明はグリコール類、水および腐食抑制剤とからなる不凍液において、

一般式



(但し、式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は炭素数1〜4のアルキル基、R'は炭素数1〜4のアルキル基またはβ-ヒドロキシエチル基を表わす。)

で示される第4級アンモニウム塩基またはその塩類を含有することと特徴とする不凍液に関するものである。

本発明の不凍液は種々の腐蝕環境において耐久性にも優れたpH変化、予備アルカリ度変化が小さい

ものである。

本発明に係る上記一般式で示される第4級アンモニウム塩類としては、コリン、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-プロピルアンモニウム及び水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウムなどが使用できる。

従来、不凍液に添加される腐食抑制剤としてホウ砂、リン酸塩、クイ酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩および安息香酸塩などに代表されるアルカリ金属塩が多量に用いられてきた。しかし、ホウ砂またはリン酸のアルカリ金属塩を使用した場合、冷却系統の高濃度を構成するアルミニウム材質を著しく腐食し、その腐食生成物がラジエータ管を閉塞することが知られている。本発明はこの問題を解決するものである。即ち、不凍液に添加されるアルカリ金属塩のうち主なものについてアルカリ成分を第4級アンモニウム塩類に代えることにより、アルミニウムを含めたエンジン冷却系統を構成する金属すべてに優れた防食性を発揮し、ラジエータ管閉塞

の原因となる腐食生成物の生成を抑制することができる。本発明に係る第4級アンモニウム塩類としてはリン酸塩、硝酸塩及び安息香酸塩等が使用できる。本発明の不凍液は他の腐食抑制剤、スケール防止剤および消泡剤を配合添加することができる。他の腐食抑制剤としては、亜硝酸塩、亜硝酸塩、クイ酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、リン酸塩、安息香酸塩、P-tert.-n-ブチル安息香酸塩、フタル酸塩、メルカプトベンゾチアゾールソーダ、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール等が挙げられる。

本発明の不凍液は後述する実施例および比較例の結果より明らかな如く、第4級アンモニウム塩類又はその塩類を不凍液に添加することにより、JIS-K-2234（不凍液）に基づく通常の金属腐食試験で良好な結果を得ることはもちろん、アルミニウム諸物の伝熱面における腐食抑制効果が著しく改善され、腐食生成物の生成もないものである。

次に本発明の不凍液について比較例および実施

例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。

【A】金属腐食試験方法（JIS-K-2234（不凍液））

アルミニウム諸物、鉄板、銅、黄銅、はんだ、銅の各金属試験片を用い、割合水（硫酸ナトリウム14.8時、塩化ナトリウム16.5時及び炭酸水素ナトリウム13.8時を蒸留水1Lに溶解したもの）で30容積%に希釈した不凍液に浸し、乾燥空気中を $10.0 \pm 1.0$ 時/minの流速度で送り込みながら、不凍液温度を $88 \pm 2^\circ\text{C}$ で33.6時間保持した。試験前後の各金属片の質量を測定し質量の変化を求めた。

各金属の質量の変化は次式から求めた。

$$C = \frac{m_2 - m_1}{S}$$

ここに

C : 質量の変化 (時/㎡)

m<sub>1</sub> : 試験前の試験片の質量 (時)

m<sub>2</sub> : 試験後の試験片の質量 (時)

S : 試験前の試験片の全表面積 (㎡)

【B】伝熱面腐食試験方法

①装置

円板状のテストピースの上面が不凍液に浸し、下面よりヒーターにて加熱できるようにし、テストピースを介して熱が不凍液の方に移動するようにした装置で行なった。

②試験条件

テストピース : アルミニウム諸物  
(AC-2A)

テストピースの温度 :  $130^\circ\text{C}$

不凍液濃度 : 30容積%水溶液

不凍液流速 :  $3.00$ 時

テスト時間 : 10時間

③試験項目

テストピース外観

試験後の液相

試験後の液中アルミニウム濃度

P-H

## 実施例 1~4

コリン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化-n-ブチルアンモニウム、リン酸、第2リン酸カリウム、メルカプトベンゾチアゾールソーダ、硝酸、硝酸ソーダ、安息香酸および安息香酸ソーダを水道水5重量部またはエチレングリコール95重量部に表-1の配合比にて溶解し両液を混合した。本溶液のpHは、リン酸添加量の微増減により3.0容積%水溶液のpHを8.4に調整した。

このサンプルについて前記【A】金属腐食試験方法(JIS-K-2234)に従い金属腐食試験を行った。結果は表-1の通りであった。また、アルミニウム結物(AC-2A)を用いて前記【B】伝熱腐食試験方法に従い伝熱腐食試験を行った。結果は表-1の通りであった。

## 比較例 1~2

実施例1~4と同様に表-1の配合比にて調製したサンプルを試験した。結果は表-1の通りであった。

	不 溶 液	実 施 例				比 較 例	
		1	2	3	4	1	2
組 成 (重量比)	コリン	3.3	3.1	—	—	2.0	—
	水酸化テトラエチルアンモニウム	—	—	4.0	—	—	—
	水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム	—	—	—	7.0	—	—
	リン酸(85%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	—
	安息香酸	1.0	1.0	1.0	1.0	—	—
	硝酸(81%)	0.2	—	0.2	0.2	—	—
	第2リン酸カリウム	—	—	—	—	—	1.5
	安息香酸ソーダ	—	—	—	—	1.0	1.0
	硝酸ソーダ	—	0.2	—	—	0.2	0.2
	メルカプトベンゾチアゾールソーダ	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	上 水	5	5	5	5	5	5
	エチレングリコール	95	95	95	95	95	95
金 属 腐 食 試 験	質量変化(mg/gf)	—	—	—	—	—	—
	アルミニウム結物	- 0.01	+ 0.01	0	+ 0.02	0	- 0.01
	鉄	+ 0.01	+ 0.01	- 0.02	- 0.03	- 0.05	- 0.12
	銅	- 0.02	- 0.04	- 0.02	- 0.04	- 0.04	+ 0.02
	黄 銅	- 0.04	- 0.02	- 0.03	- 0.01	- 0.03	- 0.04
	は ん だ	- 0.02	- 0.02	- 0.02	- 0.03	- 0.03	- 0.03
	銅	- 0.02	- 0.03	- 0.03	- 0.02	- 0.04	- 0.03
	外 観	腐食なし	腐食なし	腐食なし	腐食なし	腐食なし	腐食なし
	伝熱試験前pH	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.3
	試験後pH	8.4	8.5	8.5	8.5	8.6	9.0
腐 食 試 験	アルミ腐食(gpw)	8	15	16	14	35	96
	溶 剤	腐食なし	腐食なし	腐食なし	腐食なし	白濁	白濁
	アルミニウム結物	腐食	腐食	腐食	腐食	少し	少し
	外 観	なし	なし	なし	なし	黒変	黒変